

DOCKET NO.: 208555US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: FUKUNAGA Tetsuya et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP99/06535

INTERNATIONAL FILING DATE: November 24, 1999

FOR: CARBON MONOXIDE OXIDATION CATALYST, METHOD FOR PREPARATION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	10-335604	26 November 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP99/06535. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

241199

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 21 JAN 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年11月26日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第335604号

出願人

Applicant(s):

出光興産株式会社

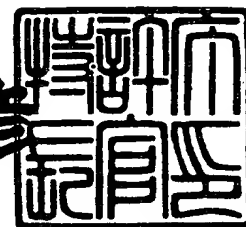
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3091469

【書類名】 特許願

【整理番号】 N98-0208

【提出日】 平成10年11月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/02

【発明の名称】 CO酸化触媒および水素含有ガスの製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 福永 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 高津 幸三

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 柴田 雅敏

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 蜂屋 聡

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

 【氏名】 遠藤 博之

【特許出願人】

 【識別番号】 000183646

 【氏名又は名称】 出光興産株式会社

 【代表者】 出光 昭

【代理人】

 【識別番号】 100081765

 【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 032517

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201725

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 CO酸化触媒および水素含有ガスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持したCO酸化触媒。

【請求項2】 チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持したCO酸化触媒。

【請求項3】 チタニアとアルミナの重量比が0.1/99.9～90/10である請求項1または2記載のCO酸化触媒。

【請求項4】 アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である請求項2又は3記載のCO酸化触媒。

【請求項5】 アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一種である請求項2～4のいずれかに記載のCO酸化触媒。

【請求項6】 水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を請求項1～5のいずれかに記載の触媒を用いて酸素により選択的に酸化することを特徴とする、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法。

【請求項7】 水素を主成分とするガスが水素製造用原料を改質または部分酸化することによって得られたガスである請求項6記載の水素含有ガスの製造方法。

【請求項8】 水素含有ガスが燃料電池用ガスである請求項6または7記載の水素含有ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素を主成分とするガスから一酸化炭素を選択的に酸化除去する触媒、および該触媒を利用した一酸化炭素を含む水素含有ガス中の一酸化炭素ガスの酸化除去による水素含有ガスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池による発電は、低公害でエネルギーロスが少なく、設置場所の選択、増設、操作性等の点でも有利であるなど種々の利点を有することから、近年特に注目を集めている。燃料電池には、燃料や電解質の種類あるいは作動温度等によって種々のタイプのものが知られているが、中でも水素を還元剤（活物質）とし、酸素（空気等）を酸化剤とする、いわゆる水素-酸素燃料電池（低温作動型の燃料電池）の開発が最も進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

【0003】

このような水素-酸素燃料電池にも電解質の種類や電極等の種類によって種々のタイプのものがあり、その代表的なものとして、例えば、リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子型燃料電池などがある。このような燃料電池、特に固体高分子型燃料電池等の低温作動型燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。ところが、電極に用いている白金はCOによって被毒されやすいので、燃料中にCOがあるレベル以上含まれていると発電性能が低下したり、濃度によっては全く発電ができなくなってしまうという重大な問題点がある。

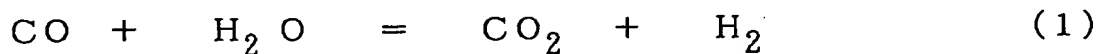
【0004】

したがって、こうした白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料としては純粋な水素が好ましいが、実用的な点からは安価で貯蔵性等に優れたあるいは既に公共的な供給システムが完備されている各種の燃料〔例えば、メタンもしくは天然ガス（LNG）、プロパン、ブタン等の石油ガス（LPG）、ナフサ、灯油、軽油等の各種の炭化水素系燃料あるいはメタノール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス、その他の水素製造用燃料〕の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、このような改質設備を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進められている。しかしながら、こうした改質ガス中には、一般に、水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金系電極触媒に無害なCO₂等に転化し、燃料電池の燃料中のCO濃度を減少させる技術の開発が強く望まれている。その際、COの濃度を、通常100pp

m以下、好ましくは10 p p m以下という低濃度にまで低減することが望ましいとされている。

【0005】

上記の問題を解決するために、燃料電池の燃料ガス（改質ガス中の水素含有ガス）中のCOの濃度を低減させる手段の一つとして、下記の式（1）で表されるシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用する技術が提案されている。



しかしながら、このシフト反応のみによる反応では、化学平衡上の制約からCO濃度の低減には限界があり、一般に、CO濃度を1%以下にするのは困難である。

【0006】

そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、燃料ガス中に酸素又は酸素含有ガス（空気等）を導入し、COをCO₂に変換する方法が提案されている。しかしながら、この場合燃料ガス中には水素が多量存在しているため、COを酸化しようとするとき水素も酸化されてしまい、CO濃度が十分に低減できないことがある。

【0007】

この問題を解決するための方法としては、燃料ガス中に酸素又は酸素含有ガスを導入してCOをCO₂に酸化するに際し、COだけを選択的に酸化する触媒を使用する方法が考えられる。

COの酸化触媒としては、従来、Pt/アルミナ、Pt/SnO₂、Pt/C、Co/TiO₂、ポプカライト、Pd/アルミナなどの触媒系が知られているが、これらの触媒は対湿度耐性が十分でなく、反応温度域が低くかつ狭く、また、COの酸化に対する選択性が低いため、燃料電池の燃料ガスのような水素が多量に存在している中の少量のCOを10 p p m以下の低濃度まで低減するためには、同時に大量の水素も酸化により犠牲にしなければならない。

【0008】

特開平5-201702号公報には、水素富化CO含有ガスからCOを選択除去して自動車用燃料電池系に供給するためのCOを含まない水素含有ガスの製造

方法が開示されている。触媒として、アルミナ担体にRhもしくはRuを担持したものが使用されているが、低いCO濃度にしか適用できないという問題点がある。

【0009】

また、特開平5-258764号公報には、メタノールの改質器で改質されたガス（水素以外に、CO₂：20容量%、CO：7～10容量%）をFe-Cr触媒を用いてCO濃度を1容量%まで低減し、更にCOをRh、Ni、Pdから選ばれた金属を触媒成分として含む触媒を用いたメタネーションにより低減することが開示されている。そして上記触媒で低減できなかったCOについては、プラズマにより酸化して除去している。この方法により、固体高分子型燃料電池の電極として用いられている白金触媒を被毒しない改質ガスが提供できるが、プラズマ発生器を使用することから反応装置が大きくなるという問題がある。また、メタネーション反応の反応温度が150～500℃で行われるため、COばかりでなく、CO₂までもメタン化し、燃料として用いられる水素が多量消費され、燃料電池用の水素ガスからのCO除去装置としては不向きであるという問題点もある。

【0010】

さらに、特開平9-131531号公報には、チタニア担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる水素含有ガス中のCO除去用触媒が開示されている。しかし、チタニアとアルミナの両者を組み合わせた担体を用いた触媒については具体的な開示はされていない。また、チタニアとアルミナの両者を組み合わせた担体を用いた触媒がチタニア担体触媒やアルミナ担体触媒に比べ特に優れていることを示唆するものは何ら開示されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記観点からなされたもので、水素含有ガス中のCOを広い反応温度範囲、特に比較的高い温度でも効率よく選択的に酸化除去する触媒とこれを使用した水素含有ガス、特に燃料電池用に好適に適用できる水素含有ガスの製造方

法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は鋭意研究の結果、チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持した触媒が水素含有ガス中のCOを広い反応温度範囲で選択的に酸化除去できることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

- (1) チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持したCO酸化触媒。
- (2) チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持したCO酸化触媒。
- (3) チタニアとアルミナの重量比が0.1/99.9～90/10である(1)又は(2)記載のCO酸化触媒。
- (4) アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である(2)又は(3)記載のCO酸化触媒。
- (5) アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一種である(2)～(4)のいずれかに記載のCO酸化触媒。
- (6) 水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を(1)～(5)のいずれかに記載の触媒を用いて酸素により選択的に酸化することを特徴とする、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法。
- (7) 水素を主成分とするガスが水素製造用原料を改質または部分酸化することによって得られたガスである(6)記載の水素含有ガスの製造方法。
- (8) 水素含有ガスが燃料電池用ガスである(6)又は(7)記載の水素含有ガスの製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

まず、本発明の水素を主成分とするガス中のCO除去用触媒について説明する

本発明の触媒に用いる担体は、チタニアおよびアルミナからなるものである。チタニアおよびアルミナからなる担体を用いた本発明の触媒は、特開平 9-131531 号公報に開示されているようなチタニア担体、またはアルミナ担体にルテニウム、またはルテニウムとアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持した触媒に比べ、広い反応温度範囲での CO の酸化除去、特に比較的高温での CO の酸化除去に優れた効果を発揮する。また、チタニア担体触媒に比べ、アルミナ／チタニア触媒は成形性等の製造のし易さに優れ、かつ触媒の強度、耐摩耗性、使用温度での強度などに優れるなど実用性が高い。

【0014】

チタニアおよびアルミナからなる担体の製造方法としてはこの両者からなる担体ができればどのような方法でもよいが、たとえばチタニアとアルミナを混合する方法、アルミナ成形体（アルミナ粒子、粉末を含む）にチタニアを付着させる方法が好適に用いられる。チタニアとアルミナを混合する方法としては、チタニア粉末とアルミナ粉末または擬ベーマイトアルミナとを水とともに混合し、その後成形、乾燥、焼成する方法がある。成形には通常押出成形を用いればよく、その際有機物のバインダーを添加して成形性を向上させることができる。チタニアをアルミナバインダーと混合することによっても好適な担体を得られる。また、チタニウムアルコキサイドとアルミニウムアルコキサイドをアルコール等の溶媒中に溶かした混合溶液に水を加えて加水分解して、共沈させた沈殿物を上記同様に成形、乾燥、焼成してもよい。この場合、得られたチタニア／アルミナの重量比は 10/90～90/10 であることが好ましい。

【0015】

一方、アルミナ成形体にチタニアを付着させる方法としては下記の様にすればよい。有機溶媒中にチタニア粉末（チタニア粉末は後述する担持金属を担持してあるチタニア粉末でもよい）、および必要に応じ有機バインダー、擬ベーマイトアルミナ粉末を加えよく分散させる。この混合液（通常スラリー状である）にアルミナ成形体を浸して混合液が十分浸漬しアルミナ成形体上にチタニア粉末を付着させた後アルミナ成形体を取り出す。このアルミナ成形体を乾燥、焼成すれば

よい。または、チタニウムアルコキサイドまたは四塩化チタンとアルミナ成形体をアルコール中に加え、この溶液に水を加えてチタニウムアルコキサイドまたは四塩化チタンを加水分解して、アルミナ成形体上に水酸化チタンを沈殿させたものを乾燥、焼成してもよい。これらの付着方法からもわかるようにアルミナ成形体にチタニアを担持させる要領でチタニアを付着させてもよい。アルミナ成形体にチタニアを付着させる方法の場合は、得られたチタニア／アルミナの重量比は $0.1/99.9 \sim 50/50$ 、好ましくは $0.5/99.5 \sim 50/50$ 、さらに好ましくは $1/99 \sim 50/50$ であることが望ましい。

両方の方法を含んで、チタニア／アルミナの重量比は $0.1/99.9 \sim 90/10$ 、好ましくは $0.5/99.5 \sim 90/10$ 、さらに好ましくは $1/99 \sim 90/10$ であることが望ましい。

【0016】

上記担体の製造方法において用いられるアルミナの原料としてはアルミニウム原子を含んでいけばよい。通常用いられるものとしては、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキサイド、擬ベーマイトアルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナなどが挙げられる。擬ベーマイトアルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナなどは硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキサイド等から作ることができる。これらの原料は製造方法等に応じ使い易いものを選択すればよい。

【0017】

チタニア原料としては、チタン原子を含むものであればよいが、通常はチタニウムアルコキサイド、四塩化チタン、アモルファスチタニア粉末、アナターゼ型チタニア粉末、ルチル型チタニア粉末などが挙げられる。アモルファスチタニア粉末、アナターゼ型チタニア粉末、ルチル型チタニア粉末などはチタニウムアルコキサイド、四塩化チタンなどから作ることができる。これらの原料は製造方法等に応じ使い易いものを選択すればよい。

【0018】

担体はチタニアおよびアルミナからなっておればよいが、他の耐火性無機酸化物を含んでいてもよい。たとえば、ジルコニア、シリカ等を含んでいてもよい。

ジルコニア源としてはジルコニウム原子を含むものであればよいが、水酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムおよびジルコニア粉末などが利用できる。ジルコニア粉末は水酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムから作ることができる。シリカ源としては珪素原子を含むものであればよいが、四塩化珪素、珪酸ナトリウム、珪酸エチル、シリカゲル、シリカゾルなどが利用できる。シリカゲルは四塩化珪素、珪酸ナトリウム、珪酸エチル、シリカゾルなどから作ることができる。

【0019】

次に、ルテニウムの担体への担持につき説明する。

ルテニウムを担体に担持するには、例えば、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{NO}))$ 、 $\text{RuBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2RuO_4 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3)\text{OAc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO}))$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_2$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14})\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ 、 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $(\text{RuCl}_2(\text{cod}))_n$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2)_n$ 、 $\text{Ru}_2\text{I}_4(\text{p-cymene})_2$ などのルテニウム塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。好ましくは、取扱い上の点で $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が用いられる。

【0020】

ルテニウムの担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常の含浸法、共沈法、競争吸着法により行えばよい。処理条件は、各種方法に応じて適宜選定すれば

よいが、通常、室温～90℃で1分～1.0時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。

ルテニウムの担持量は特に制限はないが、通常、担体に対してルテニウムとして0.05～10重量%が好ましく、特に0.3～3重量%の範囲が最適である。このルテニウムの含有量が下限より少ないと、COの転化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にするとルテニウムの使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

担体にルテニウムを担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、蒸発乾固法、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥が行われる。乾燥後、通常、350～550℃、好ましくは380～500℃で、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。

【0021】

次に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体への担持につき説明する。まず、アルカリ金属の担体への担持につき説明する。アルカリ金属としては、カリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウムおよびリチウムが好適に用いられる。

アルカリ金属を担持するには、 $K_2 B_{10} O_{16}$ 、 KBr 、 $KBrO_3$ 、 KCN 、 $K_2 CO_3$ 、 KCl 、 $KClO_3$ 、 $KClO_4$ 、 KF 、 $KHCO_3$ 、 KHF_2 、 $KH_2 PO_4$ 、 $KH_5 (PO_4)_2$ 、 $KHSO_4$ 、 KI 、 KIO_3 、 KIO_4 、 $K_4 I_2 O_9$ 、 KN_3 、 KNO_2 、 KNO_3 、 KOH 、 KPF_6 、 $K_3 PO_4$ 、 $KSCN$ 、 $K_2 SO_3$ 、 $K_2 SO_4$ 、 $K_2 S_2 O_3$ 、 $K_2 S_2 O_5$ 、 $K_2 S_2 O_6$ 、 $K_2 S_2 O_8$ 、 $K(CH_3 COO)$ 等のK塩； $CsCl$ 、 $CsClO_3$ 、 $CsClO_4$ 、 $CsHCO_3$ 、 CsI 、 $CsNO_3$ 、 $Cs_2 SO_4$ 、 $Cs(CH_3 COO)$ 、 $Cs_2 CO_3$ 、 CsF 等のCs塩； $Rb_2 B_{10} O_{16}$ 、 $RbBr$ 、 $RbBrO_3$ 、 $RbCl$ 、 $RbClO_3$ 、 $PbClO_4$ 、 RbI 、 $RbNO_3$ 、 $Rb_2 SO_4$ 、 $Rb(CH_3 COO)_2$ 、 $Rb_2 CO_3$ 等のRb塩； $Na_2 B_4 O_7$ 、 $NaB_{10} O_{16}$ 、 $NaBr$ 、 $NaBrO_3$ 、 $NaCN$ 、 $Na_2 CO_3$ 、 $NaCl$ 、 $NaClO$ 、 $NaClO_3$ 、 $NaClO_4$ 、 NaF 、 $NaHCO_3$ 、 $NaHPO_3$ 、 $Na_2 HPO_3$ 、 $Na_2 HPO_4$ 、 $NaH_2 PO_4$ 、 $Na_3 HP_2 O_6$ 、N

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaI 、 NaIO_3 、 NaIO_4 、 NaN_3 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 NaOH 、 Na_2PO_3 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2S 、 NaSCN 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等の Na 塩； LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBr 、 LiBrO_3 、 Li_2CO_3 、 LiCl 、 LiClO_3 、 LiClO_4 、 LiHCO_3 、 Li_2HPO_3 、 LiI 、 LiN_3 、 LiNH_4SO_4 、 LiNO_2 、 LiNO_3 、 LiOH 、 LiSCN 、 Li_2SO_4 、 Li_3VO_4 等の Li 塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液を用いることができる。

【0022】

アルカリ土類金属の担体への担持につき説明する。アルカリ金属土類としては、バリウム、カルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムが好適に用いられる。

アルカリ土類金属を担持するには、 BaBr_2 、 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 、 BaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 BaI_2 、 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaS 、 BaS_2O_6 、 BaS_4O_6 、 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 等の Ba 塩； CaBr_2 、 CaI_2 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 、 CaS_2O_3 、 CaS_2O_6 、 $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等の Ca 塩； MgBr_2 、 MgCO_3 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 、 MgI_2 、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_3 、 MgSO_4 、 MgS_2O_6 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等の Mg 塩； SrBr_2 、 SrCl_2 、 SrI_2 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrO 、 SrS_2O_3 、 SrS_2O_6 、 SrS_4O_6 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等の Sr 塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液を用いることができる。

【0023】

アルカリ金属、アルカリ土類金属の担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常の含浸法、共沈法、競争吸着法により行えばよい。処理条件は、各種方法に

応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃で1分～10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。なお、ルテニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の担持はどの順序で行ってもよいし、同時に行うことが出来る場合には同時に行ってもよい。さらに、これらの担持金属を出来上がった担体に担持する方法だけでなく、チタニアに担持しておいてその担持されたチタニアを前記のようにアルミナに付着させる方法によっても触媒とすることができる。結果としてチタニア／アルミナ担体にルテニウム等の担持金属が担持されている触媒であればよい。

【0024】

アルカリ金属、アルカリ土類金属の担持量は特に制限はないが、通常、担体に対して金属として0.01～10重量%が好ましく、特に0.03～3重量%の範囲が最適である。これらの金属の含有量が下限より少ないと、COの選択的酸化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にした場合もCOの選択的酸化活性が不十分となるとともに金属の使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

【0025】

上記アルカリ金属、アルカリ土類金属を担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、蒸発乾固法、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥等を行えばよい。乾燥後、通常、350～550℃、好ましくは380～500℃で、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。

なお、このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。その製造方法は限定されないが、たとえば触媒そのものを押出成形等により成形してもよいし、ハニカムやリング状などの基体に触媒を付着させる方法でもよい。

【0026】

つぎに、上記触媒を用いて水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を酸素により酸化し、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法につき説明する

。上記により調製された触媒は通常焼成されているので担持金属は酸化物の状態で存在する。使用前にはこの触媒を水素還元により還元する。水素還元は、通常、水素気流下、250～550℃、好ましくは300～530℃の温度で、1～5時間、好ましくは1～2時間行う。

【0027】

以上のようにして得られる触媒により、水素を主成分とし、かつ少なくともCOを含有する水素含有するガスに酸素を添加して、COの酸素による選択的酸化反応を行う。本発明のCOの酸化方法は、改質反応および部分酸化反応によって水素を含有するガスにできる水素製造用原料を改質または部分酸化することによって得られる水素を主成分とするガス（改質ガス等という、以下同じ）中のCOを選択的に除去するのに好適に利用され、燃料電池用水素含有ガスの製造に利用されるが、これに限定されるものではない。

【0028】

以下、水素を主成分とするガス中のCOを酸化除去して燃料電池用等の水素含有ガスを製造する方法について説明する。

1. 水素製造用原料の改質または部分酸化工程

本発明においては、各種の水素製造用原料の改質等によって得られる改質ガス等に含まれるCOを触媒を用いて酸素により選択的に酸化除去し、CO濃度が十分に低減された所望の水素含有ガスを製造する。該改質ガス等を得るための工程は、以下に示すように、従来の水素製造工程、特に燃料電池システムにおける水素製造工程において実施あるいは提案されている方法など任意の方法によって行うことができる。したがって、予め改質装置等を備えた燃料電池システムにおいては、それをそのまま利用して改質ガス等を調製してもよい。

【0029】

まず、水素製造用原料の改質または部分酸化につき説明する。水素製造用原料とは、水蒸気改質や部分酸化により水素に富んだガスを製造できる炭化水素類、すなわちメタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素、あるいは天然ガス（LNG）、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルト等の炭化水素系原料、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、

蟻酸メチル、メチルターシャリーブチルエーテル、ジメチルエーテルなどの含酸素化合物、更には、各種の都市ガス、LPG、合成ガス、石炭などがあげられる。これらのうち、どのような水素製造用原料を用いるかは、燃料電池システムの規模や原料の供給事情などの諸条件を考慮して定めればよいが、通常は、メタノール、メタンもしくはLNG、プロパンもしくはLPG、ナフサもしくは低級飽和炭素、都市ガスなどが好適に使用される。

【0030】

改質または部分酸化に属する技術（以下、改質反応等という。）としては、水蒸気改質をはじめ部分酸化、水蒸気改質と部分酸化の複合化したもの、オートサーマル改質、その他の改質反応などを挙げることができる。通常、改質反応等としては、水蒸気改質（スチームリホーミング）が最も一般的であるが、原料によっては、部分酸化やその他の改質反応（例えば、熱分解等の熱改質反応、接触分解やシフト反応等の各種接触改質反応など）も適宜適用することができる。

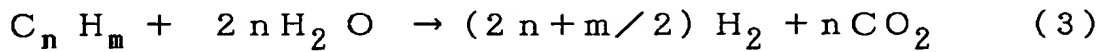
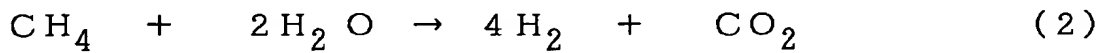
【0031】

その際、異なる種類の改質反応を適宜組み合わせて利用してもよい。例えば、水蒸気改質反応は一般に吸熱反応であるので、この吸熱分を補うべく水蒸気改質反応と部分酸化を組み合わせ（オートサーマル改質）てもよいし、水蒸気改質反応等によって副生するCOをシフト反応を利用して H_2O と反応させその一部を予め CO_2 と H_2 に転化して減少させておくなど各種の組み合わせが可能である。無触媒、または接触的に部分酸化を行った後、その後段で水蒸気改質を行うこともできる。この場合、部分酸化で発生した熱をそのまま吸熱反応である後段での水蒸気改質に利用することもできる。

【0032】

以下、代表的な改質反応として水蒸気改質を中心に説明する。

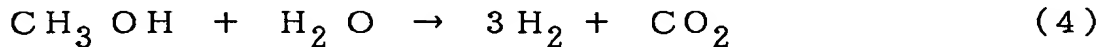
このような改質反応は、一般に、水素の収率ができるだけ大きくなるように、触媒や反応条件等を選定するが、COの副生を完全に抑制することは困難であり、たとえシフト反応を利用しても改質ガス中のCO濃度の低減には限界がある。実際、メタン等の炭化水素の水蒸気改質反応については、水素の得率及びCOの副生の抑制のために、次の式（2）あるいは式（3）：



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

【0033】

また、同様に、メタノールの水蒸気改質反応については、次の式(4)：



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

更に、COを前記(1)式で表されるシフト反応を利用して変成改質してもよい。しかし、このシフト反応は平衡反応であるのでかなりの濃度のCOが残存する。したがって、こうした反応による改質ガス等(本発明の原料である水素を主成分とするガス、以下同じ)中には、通常、多量の水素の他にCO₂や未反応の水蒸気等と若干のCOが含まれることになる。

【0034】

前記改質反応に有効な触媒としては、原料の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて多種多様なものが知られている。その中のいくつかを具体的に例示すると、炭化水素やメタノール等の水蒸気改質に有効な触媒としては、例えば、Cu-ZnO系触媒、Cu-Cr₂O₃系触媒、担持Ni系触媒、Cu-Ni-ZnO系触媒、Cu-Ni-MgO系触媒、Pd-ZnO系触媒などを挙げることができ、また、炭化水素類の接触改質反応や部分酸化に有効な触媒としては、例えば、担持Pt系触媒、担持Ni系触媒などを挙げることができる。

【0035】

改質装置としても特に制限はなく、従来の燃料電池システム等に常用されるものなど任意の形式のものが適用可能であるが、水蒸気改質反応や分解反応等の多くの改質反応は吸熱反応であるので、一般に、熱供給性のよい反応装置もしくは反応器(熱交換器型の反応装置など)が好適に使用される。そのような反応装置としては、例えば、多管型反応器、プレートフィン型反応器などがあり、熱供給の方式としては、例えば、バーナー等による加熱、熱媒による方法、部分酸化を

利用する触媒燃焼による加熱などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

改質反応の反応条件は、用いる原料、改質反応、触媒、反応装置の種類あるいは反応方式等の他の条件によって異なるので適宜定めればよい。いずれにしても、原料の転化率を十分に（好ましくは100%あるいは100%近くまで）大きくし、かつ、水素の得率ができるだけ大きくなるように諸条件を選定するのが望ましい。また、必要に応じて、未反応の炭化水素やアルコール等を分離しリサイクルする方式を採用してもよい。また、必要に応じて、生成したあるいは未反応の CO_2 や水分等を適宜除去してもよい。

【0037】

2. CO の選択的酸化（転化）除去工程

上記のようにして、水素含有量が多く、かつ、炭化水素やアルコール等の水素以外の原料成分が十分に低減された所望の改質ガスを得る。

本発明においては、水素を主成分とし少量の CO を含む原料ガス（改質ガス等）に酸素を添加して CO を選択的に酸化（転化）して CO_2 とするものであり、水素の酸化は極力抑える必要がある。また、生成したり、原料ガス中に存在した CO_2 の CO への転化反応（原料ガス中には水素が存在するので、逆シフト反応が起こる可能性がある。）を抑えることも必要である。本発明の触媒は、通常、還元状態で使用されるので、還元状態に成っていない場合は水素による還元操作を行っておくことが好ましい。本発明の触媒を使用すると、 CO_2 含有量の低い原料ガスに対して CO の選択的酸化除去に良好な成績を示すことは勿論、 CO_2 含有量が多い条件でも良好な成績が得られる。通常、燃料電池システムにおいては一般的な CO_2 の濃度の改質ガス等、すなわち、 CO_2 を5～33容量%、好ましくは10～25容量%、更に好ましくは15～20容量%含有するガスが用いられる。

【0038】

一方、水蒸気改質等により得られる原料ガス中には、通常、スチームが存在するが、原料ガス中のスチーム濃度は低い方がよい。通常は、5～30%程度含まれておりこの程度であれば問題はない。

また、本発明の触媒を使用すると、CO濃度が低い（0.6容量%以下）原料ガス中のCO濃度も有効に低減でき、CO濃度が比較的高い（0.6～2.0容量%）原料ガス中のCO濃度も好適に低減することができる。

【0039】

本発明の方法においては、前記の本発明の触媒を用いることにより原料ガス中にCO₂が15%容量以上存在するような条件でも60～300℃という比較的高い温度を含む温度域においてCOの選択転化除去を効率的に行うことができる。また、COの転化除去反応は同時に起こる副反応の水素の酸化反応と同様、発熱反応であり、そこで発熱した熱を回収して燃料電池内で活用することは発電効率を向上させる上で効果がある。

【0040】

改質ガス等に酸素ガスを添加する場合、通常、純酸素（O₂）、空気あるいは酸素富化空気が好適に使用される。該酸素ガスの添加量は、酸素／CO（モル比）が好ましくは、0.5～5、更に好ましくは1～4となるように調整するのが適当である。この比が小さいとCOの除去率が低くなり、大きいと水素の消費量が多くなり過ぎて好ましくない。

【0041】

反応圧力は特に限定されないが、燃料電池の場合は通常、常圧～10kg/cm²G、好ましくは常圧～5kg/cm²Gの圧力範囲で行う。反応圧力をあまり高く設定すると、昇圧のための動力をその分大きくする必要があるので経済的に不利になるし、特に、10kg/cm²Gを超えると高圧ガス取締法の規制を受けるし、また、爆発限界が広がるので安全性が低下するという問題も生じる。

【0042】

前記反応は、通常、60℃以上、好ましくは、60～300℃という非常に広い温度範囲で、CO転化反応に対する選択性を安定的に維持しつつ、好適に行うことができる。この反応温度が60℃未満では反応速度が遅くなるので実用的なGHSV（ガス体積空間速度）の範囲ではCOの除去率（転化率）が不十分となりやすい。

【0043】

また、前記反応は、通常、 $GHSV$ （供給ガスの標準状態における供給体積速度及び使用する触媒層のみかけの体積基準の空間速度）を $5000 \sim 50000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲に選定して行うのが好適である。ここで、 $GHSV$ を小さくすると多量の触媒が必要となり、一方、 $GHSV$ をあまり大きくすると CO の除去率が低下する。好ましくは、 $6000 \sim 30000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲に選定する。この CO の転化除去の工程における CO の転化反応は発熱反応であるため、反応により触媒層の温度は上昇する。触媒層の温度が高くなりすぎると、通常、触媒の CO 転化除去の選択性が悪化する。このため、少量の触媒上であまり多くの CO を短時間で反応させることは好ましくない。その意味からも $GHSV$ は小さすぎない方がよい場合もある。

【0044】

この CO の転化除去に用いる反応装置としては、特に制限はなく、上記の反応条件を満たせるものであれば各種の形式のものが適用可能であるが、この転化反応は発熱反応であるので、温度制御を容易にするために反応熱の除去性のよい反応装置もしくは反応器を用いることが望ましい。具体的には、例えば、多管型、あるいは、プレートフィン型等の熱交換型の反応器が好適に使用される。場合によっては、冷却媒体を触媒層内に循環したり、触媒層の外側に冷却媒体を流通させたりする方法を採用することができる。

【0045】

こうして本発明の方法によって製造された水素含有ガスは、上記のように CO 濃度が十分に低減されているので燃料電池の白金電極触媒の被毒及び劣化を十分に低減することができ、その寿命及び発電効率・発電性能を大幅に向上することができる。また、この CO の転化反応により発生した熱を回収することも可能である。また、比較的高濃度の CO を含む水素含有ガス中の CO 濃度を十分に低下することができる。燃料電池用の水素含有ガス中の CO 濃度は 100 ppm 以下、好ましくは 50 ppm 以下、さらに好ましくは 10 ppm 以下であることが望ましいが、本発明の方法によれば広い反応条件下でこれを達成することは十分可能である。

【0046】

本発明により得られた水素含有ガスは、各種の H_2 燃焼型燃料電池の燃料として好適に使用することができ、特に、少なくとも燃料極（負極）の電極に白金（白金触媒）を用いるタイプの各種の H_2 燃焼型燃料電池（リン酸型燃料電池、 KOH 型燃料電池、固体高分子型燃料電池をはじめとする低温作動型燃料電池など）への供給燃料として有利に利用することができる。

【0047】

なお、従来の燃料電池システムの改質装置（改質装置の後に変成装置が有る場合、その変成装置も改質装置の一部とみなす）と燃料電池の間に、本発明の方法に従った酸素導入装置と反応装置を組み込むことによって、あるいは、すでに酸素導入装置と転化反応装置を具備しているものでは CO の転化除去触媒として前記触媒を用い反応条件を前記のように調整することによって、従来に比べ優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

【0048】

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

【実施例1】

ルチル型チタニア（ TiO_2 、石原産業（株）製、 $CR-EL$ 、表面積： $7m^2/g$ ） $160g$ と擬ペーマイトアルミナ粉末（触媒化成工業株式会社製、 $Cataloid-AP$ ） $59.7g$ を混合し、イオン交換水とともに混練機で加温下で十分混練し、押出成形に適する程度に水分を調整した。これを押出成形機で直径 $2mm$ 、長さ $0.5\sim 1cm$ の円柱状に成形し、乾燥機で $120^\circ C$ 、 24 時間乾燥した。続いて、焼成炉で $500^\circ C$ 、 4 時間焼成して担体1を得た。担体1のチタニア／アルミナの重量比は $80/20$ であった。

【0049】

担体1を $10g$ とり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（ $50cc$ 中に Ru として $0.952g$ 含む） $5.25cc$ にエタノール $4.75cc$ を加えた含浸液を含浸させた。これを $60^\circ C$ でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で $120^\circ C$ 2 時間、 $500^\circ C$ 4 時間焼成してルテニウム担持物1

を得た。

【0050】

次に、上記のルテニウム担持物 1 に、予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を含む水溶液 10 c c を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 1 を得た。触媒 1 の組成を表 1 に示す。なお、触媒 1 の圧壊強度は 1.2 kg/mm で通常の触媒使用条件に十分耐えうるものであった。

【0051】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、ルチル型チタニア 160 g と擬ベーマイトアルミナ粉末 59.7 g を用いた代わりに、ルチル型チタニア（実施例 1 で用いたものと同じ）100 g と擬ベーマイトアルミナ粉末（実施例 1 で用いたものと同じ）149 g を用いて、チタニア／アルミナの重量比が 50／50 である担体 2 として調製した以外は実施例 1 と同様にして担体 2、ルテニウム担持物 2、触媒 2 を得た。触媒 2 の組成を表 1 に示す。

【0052】

〔実施例 3〕

チタニウムテトライソプロポキサイド（TTIP、和光純薬工業株式会社製、試薬 1 級）14.2 g をイソプロピルアルコール 97 ml に溶解し、さらにジエタノールアミン 5.25 g を添加して 2 時間攪拌した。その後、水 1.8 g をイソプロピルアルコール 3.6 ml に溶解した溶液を徐々に添加した後 2 時間攪拌した。この溶液 25 ml を分取し、粒度 16～32 メッシュとした活性アルミナ（住友化学工業株式会社製、KHD 24）10 g を加え、1 時間放置したのち粒子をろ別してイソプロピルアルコールで十分洗浄し乾燥した。この粒子をマッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して担体 3 を得た。担体 3 はアルミナ成形体（アルミナ粒子）上にチタニアが付着した担体である。担体 3 のチタニア／アルミナの重量比は 1／99 であった。

【0053】

担体 3 を 10 g とり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（

50 cc 中に Ru として 0.952 g 含む) 5.25 cc にエタノール 4.75 cc を加えた含浸液を含浸させた。これを 60℃ でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成してルテニウム担持物 3 を得た。

次に、上記のルテニウム担持物 3 に、予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を含む水溶液 10 cc を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 3 を得た。触媒 3 の組成を表 1 に示す。

【0054】

〔実施例 4〕

粒度 16~32 メッシュとした活性アルミナ（住友化学工業株式会社製、KH D 24）3 g をルチル型チタニア（ TiO_2 、石原産業（株）製、CR-EL、表面積： $7 m^2 / g$ ）0.8 g / 擬ベーマイトアルミナ粉末（触媒化成工業株式会社製、Cataloid-AP）0.3 g / 分散媒（イオン交換水 / ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル（和光純薬工業株式会社製） / アセチルアセトン = 50 / 1 / 1 の体積比）2 ml からなるチタニア分散液に浸し、アルミナ表面にチタニアを付着させた。この粒子をろ別して洗浄、乾燥した。この粒子をマッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して担体 4 を得た。担体 4 はアルミナ成形体（アルミナ粒子）上にチタニアが付着した担体である。担体 4 のチタニア / アルミナの重量比は 15 / 85 であった。

【0055】

担体 4 を 3.84 g とり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液 2 ml（Ru として 38.4 mg を含む）に浸した。これを 60℃ でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成してルテニウム担持物 4 を得た。

次に、上記のルテニウム担持物 4 に、予め用意しておいた硝酸カリウム水溶液 5 ml（K として 3.0 mg を含む）を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 4 を得た。触媒 4 の組成を表 1 に示す。

【0056】

〔実施例5〕

実施例1において得られたルテニウム担持物1を触媒5とした。触媒5の組成を表1に示す。

〔比較例1〕

ルチル型チタニア (TiO_2 、石原産業(株)製、CR-EL、表面積: $7 \text{ m}^2/\text{g}$) を 10 g とり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液 (50 cc 中に Ru として 0.952 g 含む) 5.25 cc を含浸させた。これを 60°C でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120°C 2時間、 500°C 4時間焼成して触媒6を得た。触媒6はチタニア担体触媒(粉末触媒)である。触媒6の組成を表1に示す。なお、 Ru 担持前に実施例1と同様にして押出成形により円柱形担体の製造を試みたが成形はできなかった。

【0057】

〔比較例2〕

比較例1で得られた触媒6を 10 g とり、これに予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を 5.25 ml のイオン交換水に溶解させた含浸液を含浸させた。これを 60°C で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120°C 2時間、 500°C 4時間焼成して触媒7を得た。触媒7はチタニア担体触媒(粉末触媒)である。触媒7の組成を表1に示す。

【0058】

〔比較例3〕

粒度 $16 \sim 32$ メッシュとした活性アルミナ(住友化学工業株式会社製、KH D24) 10 g に、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液 (50 cc 中に Ru として 0.952 g 含む) 5.25 cc にエタノール 4.75 cc を加えた含浸液を含浸させた。これを 60°C でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120°C 2時間、 500°C 4時間焼成して触媒8を得た。触媒8はアルミナ担体触媒である。触媒8の組成を表1に示す。

【0059】

〔比較例4〕

比較例 3 で得られた触媒 8 に、予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を 10 cc のイオン交換水に溶解させた含浸液を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 9 を得た。触媒 9 はアルミナ担体触媒である。触媒 9 の組成を表 1 に示す。

【0060】

〔実施例 6、比較例 5〕

CO ガスの選択的酸化反応

反応に先だち、触媒の粒径を 16～32 メッシュとした。触媒 1、触媒 2、触媒 5 は粉碎して、触媒 6、触媒 7 は錠剤成形機で成形して 16～32 メッシュとした。他の触媒は 16～32 メッシュとなっているのでそのまま使用した。触媒を固定床流通式反応器に充填し、水素ガスを流通させながら 500℃ で 1 時間還元処理を行った。

【0061】

CO ガスの選択的酸化反応は、表 2 に示す条件で行った。なお、反応温度は生成ガス中の CO 濃度が 10 ppm 以下となる範囲で変更した。結果は表 3 に示すように生成ガス中の CO 濃度が 10 ppm 以下となる温度範囲の広さで評価した。

【0062】

【表1】

表1 各触媒の担体のチタニア／アルミナ比と担持金属量

触 媒	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Wt比)	ルテニウム (Wt%)	カリウム (Wt%)	触媒製造法
触媒 1	80 / 20	1.0	0.1	実施例 1
触媒 2	50 / 50	1.0	0.1	実施例 2
触媒 3	1 / 99	1.0	0.1	実施例 3
触媒 4	15 / 85	1.0	0.1	実施例 4
触媒 5	80 / 20	1.0	0.0	実施例 5
触媒 6	100 / 0	1.0	0.0	比較例 1
触媒 7	100 / 0	1.0	0.1	比較例 2
触媒 8	0 / 100	1.0	0.0	比較例 3
触媒 9	0 / 100	1.0	0.1	比較例 4

【0063】

【表 2】

表 2 C O 酸化反応の反応条件

項 目	反応条件
反応圧力	常 圧
反応温度	5 0 ~ 3 5 0 °C
空間速度 (GHSV)	1 0 , 0 0 0 h ⁻¹
反応ガス組成	Vol%
水素	7 4 . 4
一酸化炭素	0 . 6
炭酸ガス	1 5
酸素	2
窒素	8

【 0 0 6 4 】

【表 3】

表 3 CO酸化反応の評価結果

	触 媒	反応温度範囲 (°C) *
実施例 6	触媒 1	90 ~ 300
	触媒 2	100 ~ 300
	触媒 3	85 ~ 300
	触媒 4	110 ~ 270
	触媒 5	85 ~ 280
比較例 5	触媒 6	50 ~ 250
	触媒 7	95 ~ 200
	触媒 8	110 ~ 250
	触媒 9	90 ~ 250

* 生成ガス中のCO濃度が10ppm以下
になる反応温度範囲 (°C)

【0065】

表3に示すように、同じ担持金属の触媒でもチタニアまたはアルミナ担体の触媒（触媒6～触媒8）よりチタニアおよびアルミナを含む担体の触媒（触媒1～触媒5）の方がCOガスの選択的酸化反応の高活性温度領域が広い。特に、高温での活性が優れている。また、成形触媒強度を含めた成形性はチタニア担体触媒に比べ非常に優れている。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、水素を主成分とするガス中のCOを広い温度範囲にわたって効率よく選択的に転化除去することが可能であり、水素-酸素型の燃料電池の水素極の白金のCOによる被毒を防止することができ、電池を長寿命化させるとともに出力の安定性も向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的高温反応域で高活性を示す、水素を主成分とするガスからCOガスを酸素により選択的に酸化する触媒の提供。

【解決手段】 チタニアおよびアルミナを含む担体にルテニウムを担持したCOガスを酸素により選択的に酸化する触媒。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
 【代理人】 申請人
 【識別番号】 100081765
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸24番地4号 出光興産株式
 会社知的財産センター千葉オフィス内
 【氏名又は名称】 東平 正道

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名 出光興産株式会社